

특 2000-0023851

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> B24C 1/00	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2000-0023851 2000년04월25일
(21) 출원번호	10-1999-7001066	
(22) 출원일자	1999년01월07일	
(30) 우선권주장	1997-117045 1997년05월07일 일본(JP)	
(71) 출원인	가부시끼가이샤 도시바 니시무로 타이조 일본국 가나가와켄 가와사끼시 사이와미구 호리가와쵸 72번지가부시끼가이 샤 도쿠야마 츠지 가오루 일본 아마구치켄 도쿠야마시 미카케쵸 1-1 미야시타나오토 일본국가나가와현 요코하마시사카에구이미지마정2073-2비-404 미나미요시히로 일본국도쿄도후추시도시바정2-1구레아레-도시바-후추다308 도미겐지 일본국가나가와현가와사키시마사오구오젠지2491구레아레-도시바-신유리가오 카515 다카야스준 일본국가나가와현가와사키시미야마에구노가와3029-2-비206 고노히로유키 일본국아마구치현도쿠야마시오자도쿠야마5611-1 가토히로시 일본국아마구치현도쿠야마시우메조노마치1-34-703 하야시가즈히코 일본국아마구치현신나노시치요다정12-2-401 김윤배, 이범일	
(72) 발명자		
(74) 대리인		

심사청구 : 있음

(54) 연마제 및 반도체기판의 연마방법

요약

실리카 입자를 주성분으로 하는 연마입자와, 물로 이루어진 용매 및, 수용성 셀룰로스를 함유하고, 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 경우, 알칼리 금속 불순물의 함유량이 50ppm 이하인 연마제를 이용하여 연마를 행함으로써 기판이나 피연마막에 손상을 주지않고, 디핑 등을 일으키지 않으면서 반도체 웨이퍼의 평탄화를 행한다.

도표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은 연마제에 관한 것으로, 특히 실리콘 등의 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하거나 반도체기판 표면의 성막을 화학적 기계적 연마법(CMP: Chemical Mechanical Polishing)에 의해 연마하는 경우에 이용되는 연마제 및 이를 이용한 연마방법에 관한 것이다.

배경기술

종래, 실리콘 웨이퍼는 실리콘의 잉곳(ingot)으로부터 슬라이스(slice)한 웨이퍼를 1차 연마공정, 2차 연마공정 등에서 순차 연마입자의 정밀도를 높여 연마하고, 최후에 마무리의 연마를 행하는 것이 알려져 있다.

마무리 연마에는 웨이퍼 표면의 요철(凹凸)이나 왜곡(warping)을 극한까지 제거할 필요가 있다. 또한,

최근의 ULSI의 제조에 있어서는 디바이스의 미세화의 진전과 더불어 웨이퍼의 오염도(순도)에 대해서도 중요시 되어 왔다. 그 때문에, 고정밀도의 연마가 가능하면서 웨이퍼의 순도를 손상하지 않는 고순도의 연마제가 요구되고 있다.

상기와 같은 연마제로서는 미국특허 제3715842호에 2산화규소 등의 무기산화물과 수용성 셀룰로스 유도체와 알칼리로 이루어진 연마제가 개시되어 있다. 이 연마제에서는 연마제중에 수용성 셀룰로스 유도체를 첨가함으로써, 연마에 의한 웨이퍼 상의 연마 손상의 발생을 저감할 수 있는 것이 나타나 있다.

이와 같은 연마제가 적용되는 연마장치에 연마포가 그 표면에 붙여지고, 모터 등에 의해 회전되는 연마판과, 기판을 회전 자유자재로 지지할 수 있고, 회전하는 기판을 연마판에 억누르기 위한 오프판(오프)을 구비하고 있다.

이 연마장치를 이용하여 기판을 연마하는데에는, 회전하는 기판의 연마에 제공되는 연을 회전하는 연마판 상의 연마포에 억눌러 슬러리상(slurry狀)의 연마제를 이 연마포 상에 적용하고, 연마제를 연마포와 기판의 사이에 공급하면서 연마하는 것이 통상이다. 이 연마장치를 이용한 연마기술은 반도체장치나 액정 등의 미세화된 제품의 제조 등에 적용되고 있다.

일반적으로, IC나 LSI 등의 반도체장치는 반도체기판의 집적회로를 설계하는 설계공정, 집적회로의 형성에 이용되는 전자빔 등을 묘화하기 위한 마스크 작성공정, 단결정 잉곳으로부터 소정 두께의 웨이퍼를 형성하는 웨이퍼 제조공정, 웨이퍼에 집적회로 등의 반도체소자를 형성하는 웨이퍼 처리공정, 웨이퍼를 각 반도체기판으로 분리하고, 패키징 하여 반도체장치를 형성하는 조립공정 및, 검사공정 등의 여러가지 공정을 거쳐 형성된다.

웨이퍼 처리에 있어서, 트렌치(trench)나 콘택트홀(contact hole) 등의 홈부에 금속, 폴리실리콘, 실리콘 산화막(SiO<sub>2</sub>) 및, 실리콘 질화막(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 등의 임의의 재료를 매립한 후에 그 표면을 평탄화 하기 위한 방법으로 에치백(etch back) RIE(Reactive Ion Etching)법이 알려져 있다.

그러나, 이 에치백 RIE방법에는 에치백 레지스트의 도포 등, 그 공정수가 많은 점, 웨이퍼 표면에 RIE 손상이 생기기 쉬운 점, 양호한 평탄화가 어려운 점, 또한 진공계의 장치를 이용하기 위해 제조장치의 구조가 복잡한 점 및, 위험한 에칭가스를 사용하는 점 등의 다양한 문제점이 있다.

그래서, 최근에는 웨이퍼 처리공정의 평탄화의 방법으로서 에치백 RIE 대신에 상기 CMP법이 연구되어 왔다.

이 CMP법은 반도체장치를 제조할 경우에 디바이스의 표면을 평탄화하는 방법이고, 사용되는 연마제에는 높은 정밀도가 요구되고 있다. 특히, 연마의 대상이 실리콘 웨이퍼 그것이거나 웨이퍼 상에 형성한 폴리실리콘막의 경우에는, 워터마크(water marks)의 발생을 억제하기 위해 수용성 고분자를 첨가한 연마제를 사용하는 것이 제안되고 있다.

청정한 실리콘 표면은 발수성(撥水性; water repellency)을 갖기 때문에, 연마공정 및 청정공정에 있어서 실리콘 또는 폴리실리콘막이 물을 흡수하지 않고 반발시켜 워터마크라 불리는 더스트(dust)의 집단이 형성된다. 이 워터마크는 웨이퍼의 청정도나 디바이스의 수율을 저하시킬 경우가 있다. 이와 같은 문제를 방지하기 위해, 연마제중에 수용성 고분자를 첨가하여 웨이퍼 상에 친수성막을 형성시킴으로써, 상기 워터마크의 발생을 방지하는 방법이 채용되어 왔다.

통상, 상기와 같은 실리콘 등의 기판 표면 및 기판 상의 성막을 연마하기 위해 이용하는 연마제는 실리콘 등의 연마입자와, 용매인 물, 친수성막을 형성하기 위한 수용성 셀룰로스 및, 필요에 따라 첨가되는 암모니아 등의 pH 조정제로 구성되어 있다.

통상 시판되고 있는 수용성 셀룰로스는 다량의 Na 등의 알칼리 금속 불순물을 함유하고 있으며, Na이 존재하면 웨이퍼가 오염되어 웨이퍼에 형성된 배선의 단락사고 등을 일으킨다. 이 때문에, 종래는 Na량을 5~10ppm정도로 적게하여 연마제에 첨가했었다.

이와 같은 연마제를 이용하여 기판 등을 연마하는 경우는, 통상 순수(純水)나 이온수 등의 분산제로 희석하여 사용된다. 예컨대, 반도체 웨이퍼를 연마하는 경우는 2~10배로 희석하여 사용한다. 반도체기판 상의 성막(피(被)연마막)을 연마하는 경우는, 예컨대 20배 정도로 희석하여 사용하는 것이 일반적이다.

희석에 이용되는 분산매(分散媒)는, 통상 연마포 상에 연마제를 적용하기 위한 연마제 노즐과는 별도로 설치된 분산매 노즐로부터 적용된다. 이렇게 하여 연마제는 분산매에 의해 연마포 상에 희석된다.

또한, 이와 같이 2개의 노즐을 설치, 조성이 다른 2종류의 연마제를 각 노즐로부터 적용하여 연마를 행할 수도 있다.

그러나, 종래의 연마제에는 몇가지의 문제점이 염려되었었다. 예컨대, 실리콘 웨이퍼의 연마나 디바이스의 연마제에 있어서는 연마제에 의해 웨이퍼가 오염되고, 연마후의 세정이 불충분한 경우에는 디바이스의 수율(yield)이 저하하는 경우가 있었다.

또한, Na량을 어느정도 저감한 수용성 셀룰로스를 첨가하고, 알칼리제의 첨가량을 일정하게 해도 pH 등의 연마제의 물성이 일정치 않고, 그에 따라 반복연마를 행한 경우의 연마의 안정성 등에 문제가 생기는 경우가 있었다.

더욱이, 종래의 연마제에서는 알칼리제로서 암모니아와 같은 증기압이 높은 것을 사용한 경우에는 알칼리제가 기화하기 쉽기 때문에, 연마제의 보존성이나 그 때의 연마의 안정성 등에 문제가 있었다. 그 때문에, 고순도이면서 안정성에 우수한 연마제가 요구되었었다.

또한, 종래의 연마장치에서는 예컨대 연마입자로서 실리콘을 사용하고 있으며, 오버-폴리싱(over-polishing)이 발생하기 쉬웠었다. 이 때문에, 반도체기판의 홈에 매립된 CVD 산화막을 연마한 경우에, 홈중의 CVD 산화막의 표면에 원하지 않는 디싱(dishing)형상의 패임이 생길 수 있었다. 더욱이, 이 패임 외에 반도체기판 자체의 홈의 코너부분도 에칭되는 점이 있었다. 이 경우 후공정을 진행하는 경우

에, 예컨대 패임에  $n^+$ 화나  $p^+$ 화 한 폴리실리콘이나 금속 잔여물이 생김으로써 폴리실리콘 저항 이상이나 배선 쇼트 등이 발생한다는 문제가 있었다. [따라서, 연마입자를 가능한 한 적게할 필요가 있었다.

본 발명은 상기한 점을 감안하여 이루어진 것으로, 로트(lot)마다의 안정성이나 보존성에 우수하고, 기판이나 피연마막에 손상을 주지않는 연마제를 제공하는 것에 그 목적이 있다.

또한, 기판이나 피연마막에 손상을 주지않으면서 로트마다 오차를 일으키지 않고, 양호한 마무리 연마를 행하는 반도체 웨이퍼의 연마방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

더욱이, CMP법을 이용하여 디싱 등을 일으키지 않으면서 로트마다 오차를 일으키지 않고, 반도체기판의 피연마막을 평탄화 할 수 있는 반도체 웨이퍼의 연마방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

#### 발명의 상세한 설명

상기한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 연마제는, 실리카 입자를 주성분으로 하는 연마입자와, 물로 이루어진 용매 및, 수용성 셀룰로스를 함유하고, 상기 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 경우, 알칼리 금속 불순물의 함유량이 50ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 반도체 웨이퍼의 연마방법은 잉곳으로부터 슬라이스 되고, 복수회 연마된 반도체 웨이퍼의 연마 면에 실리카 입자를 주성분으로 하는 연마입자와, 물로 이루어진 용매 및, 수용성 셀룰로스를 함유하고, 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 경우, 알칼리 금속 불순물의 함유량이 50ppm 이하인 연마제를 적용하여 마무리의 연마를 행하는 공정을 포함한다.

더욱이, 본 발명의 다른 반도체 웨이퍼의 연마방법은 반도체기판 상에 형성된 피연마막에 실리카 입자를 주성분으로 하는 연마입자와, 물로 이루어진 용매 및, 수용성 셀룰로스를 함유하고, 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 경우, 알칼리 금속 불순물의 함유량이 50ppm 이하인 연마제를 공급하면서 화학적 기계적 연마를 행하는 공정을 포함한다.

본 발명의 연마제는 사용되는 수용성 셀룰로스의 알칼리 금속원소의 함유량이 낮게 조정되어 있기 때문에, 연마후의 웨이퍼의 순도를 저하시키지 않는다.

또한, 본 발명의 연마제는 연마입자와, 알칼리 금속 원소의 함유량이 낮게 조정된 수용성 셀룰로스를 조합시켜 사용함으로써, 로트마다 오차가 없는 연마제가 얻어지고, 연마제의 물성치 특히 pH값의 안정성에 우수하고, 오차가 없는 안정한 연마를 행할 수 있다.

본 발명의 연마제는 실리콘 반도체 등의 웨이퍼의 마무리 연마에 최적이고, 이 연마제를 이용하여 연마를 행하면, 워터마크를 형성하지 않고 웨이퍼의 연마를 행할 수 있다. 또한, 웨이퍼 상의 피연마막을 연마할 경우에는 디싱 형상의 패임을 형성하지 않고 연마가 가능해진다.

#### 도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명의 연마제를 적용할 수 있는 연마장치를 나타낸 개략 도면,
- 도 2a 내지 도 2e는 반도체장치의 각 제조공정을 나타낸 단면도,
- 도 3a 내지 도 3g는 연마의 각 공정을 나타낸 단면도,
- 도 4a 내지 도 4c는 Cu배선을 형성하는 각 공정을 나타낸 단면도,
- 도 5는 연마 가공부분을 설명하기 위한 개략 사시도,
- 도 6은 연마 가공부분을 설명하기 위한 개략 단면도,
- 도 7은 CMP를 행한 반도체기판의 단면도의 상태를 나타낸 개략 단면도,
- 도 8은 실리카 농도와, 연마속도(nm/min) 및 피연마막의 균일성(1 $\sigma$ %)과의 관계를 나타낸 그래프,
- 도 9는 실리카 농도와 디싱량의 관계를 나타낸 그래프,
- 도 10은 실리카 농도와 디싱량의 관계를 나타낸 그래프이다.

#### 실시예

이하, 본 발명의 실시예를 도면을 참조하면서 상세히 설명한다.

본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위해 예의연구를 거듭하였다. 그 결과, 특히 워터마크의 방지 등에 효과가 큰 수용성 셀룰로스를 연마제중에 사용한 경우, 그 원료중에 다량으로 함유되어 있는 나트륨과 같은 알칼리 금속원소가 다량으로 연마제중에 존재하고, 상기 문제의 원인으로 되고 있다는 지견을 얻었다.

그리고, 이러한 수용성 셀룰로스를 정제함으로써 알칼리 금속을 특정한 값 이하까지 제거하여 연마제의 순도를 비약적으로 높였다. 이와 같은 연마제를 사용하여 실리콘 웨이퍼 및 디바이스의 오염을 대폭 억제함으로써 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명의 연마제는 실리카 입자를 주성분으로 하는 연마입자와, 물 및, 수용성 셀룰로스를 함유하고, 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 경우, 알칼리 금속 불순물의 함유량이 50ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명에 의하면 상술한 연마제를, 잉곳으로부터 슬라이스 되고 복수회 연마된 반도체 웨이퍼의 연마 면에 적용하여 마무리의 연마를 행하는 공정을 포함하는 반도체 웨이퍼의 연마방법이 얻어진다.

더욱이, 본 발명에 의하면 상술한 연마제를, 반도체기판 상에 형성된 피연마막에 적용하여 화학적 기계적 연마에 의해 평탄화를 행하는 공정을 포함하는 반도체 웨이퍼의 연마방법이 얻어진다.

본 발명에 사용되는 수용성 셀룰로스의 종류는, 특히 제한없이 공지된 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 메틸 셀룰로스(methyl cellulose), 메틸 히드록시에틸 셀룰로스(methyl hydroxyethyl cellulose), 메틸 히드록시프로필 셀룰로스(methyl hydroxypropyl cellulose), 히드록시에틸 셀룰로스(hydroxyethyl cellulose), 히드록시프로필 셀룰로스(hydroxypropyl cellulose) 등의 수용성의 셀룰로스 및 그 유도체를 들 수 있다.

수용성 셀룰로스의 작용은 주로 연마시의 웨이퍼 상에서의 손상을 감소시키는 것으로 웨이퍼 상에 친수성 막을 형성하는 것이다. 이러한 관점에서 상기 수용성 셀룰로스중에서도 히드록시에틸 셀룰로스는 친수성막을 형성시키기 쉬워 바람직하다.

연마제중의 수용성 셀룰로스의 함유량은 사용하는 수용성 셀룰로스의 분자량 등에도 의존하기 때문에 일률적으로 한정할 수 없지만, 연마제 전량에 대해 0.05~4중량%의 범위, 바람직하게는 0.1~1중량%의 범위, 보다 바람직하게는 0.1~0.5중량%의 범위가 바람직하다. 0.05중량% 미만에서는 균일한 친수성막을 형성하기 어려운 경우가 있다. 또한, 사용하는 수용성 셀룰로스의 분자량 등에도 의존하지만, 4중량%를 넘으면 연마제의 점도가 지나치게 높아져 취급이 어려워지는 경향이 있다.

본 발명자들이 조사한 바, 수용성 셀룰로스의 금속, 특히 알칼리 금속 불순물은 시판의 수용성 셀룰로스 중에 의외로 많이 함유되어 있는 것을 알 수 있었다. 이들의 알칼리 금속 불순물은 실리콘 웨이퍼의 연마 등에 있어서 웨이퍼의 순도 및, 연마제의 pH 등의 특성의 안정성을 손상하는 등의 문제의 한 요인으로 되고 있다. 이와 관련하여 일반적으로 시장으로부터 입수할 수 있는 수용성 셀룰로스는 Na 등의 불순물을 수천~수만 ppm 함유하고 있다. 또한, 이와 같은 불순물의 함유량은 로트마다 오차가 크기 때문에, 시판의 수용성 셀룰로스를 이용해도 로트마다 일정한 품질의 연마제를 제조하는 것이 어렵다.

이와 같이, 수용성 셀룰로스가 알칼리 금속원소를 많이 함유하는 이유는 다음과 같다. 수용성 셀룰로스는, 일반적으로 펄프(pulp)나 코튼(cotton)을 원료로 하여 가성소다를 이용하여 일단 알칼리 셀룰로스를 생성시키고, 이어서 산화제처리 등을 반응시켜 수용성 셀룰로스를 합성함으로써 얻어진다. 그러나, 세정 등에 의한 불순물, 특히 Na성분 등의 제거가 완전하지 않기 때문에, 얻어진 수용성 셀룰로스에 알칼리 금속원소가 잔류한다.

수용성 셀룰로스로부터 불순물을 제거하는 시험은 몇가지가 보고되어 있다. 예컨대, 특개소 제53-102393호에서는 글리옥셀을 히드록시에틸 셀룰로스에 결합시키고, 일단 셀룰로스를 불용성으로 하여 세정하고, 그 후 가교(架橋; crosslinkage)를 풀어 원래의 히드록시에틸 셀룰로스로 되돌리는 방법이 나타나 있다. 그러나, 이와 같은 수세(水洗; water-wash)만으로는 Na 등의 불순물을 완전히 제거하는 것은 어렵다. 또한, 특개소 제62-32101호에는 히드록시에틸 셀룰로스를 산성 알킬(alkyl) 인산 에스테르를 함유하는 유기용제 또는 유기용제와 물의 혼합용매로 처리함으로써, 그 셀룰로스중의 알칼리 금속분을 제거하는 방법이 나타나 있다. 또한, 특개소 제50-83427호에는 불순물로서 초산나트륨을 함유한 히드록시에틸셀룰로스로부터 초산나트륨중의 나트륨 미온만을 제거하기 위해 양이온 교환수지를 이용하여 정제하는 방법이 나타나 있다. 이 예에서는 양이온 교환수지만을 사용하고 있으며, 더욱이 수산화나트륨을 첨가하여, 생성한 초산암모늄에 의해 고품질의 발생을 방지하는 것을 목적으로 하고 있다.

본 발명에 있어서는 수용성 셀룰로스 수용액중으로부터 알칼리 금속원소를 제거하는 방법은 특히 제한되지 않는다. 바람직한 예로서는 수용성 셀룰로스 수용액을 H형 이온 교환수지 및 아형 이온 교환수지로 각각 접촉시키는 방법을 들 수 있다. H형 이온 교환수지와 아형 이온 교환수지의 양자를 사용하여 고순도화함으로써, 상술한 바와 같이 Na 등의 금속이온 뿐만 아니라, 수산기 이외의 음이온도 제거할 수 있다. 또한, 수용성 셀룰로스로부터 불순물을 제거하기 위한 종래 방법을 필요에 따라 병용할 수도 있다.

본 발명에 있어서는 상술한 바와 같이, 사용되는 수용성 셀룰로스의 정제에 있어서 Na 등의 금속이온 뿐만 아니라, 수산기 이외의 음이온도 제거하는 것이 바람직하다. 그 하나의 이유는 수산기 이외의 음이온이 존재한 경우에는 수용성 셀룰로스 수용액은 산성을 나타내기 때문에, pH조제에 필요한 수용성 아민 등의 첨가량이 일정하지 않게 되고, 또한 로트마다 pH값이 변동하여 일정한 품질의 연마제가 얻어지지 않는 것에 있다.

본 발명에 있어서, 상술한 이온 교환처리에 사용되는 수용성 셀룰로스 수용액중의 수용성 셀룰로스의 농도는 수용성 셀룰로스로서 다양한 분자량의 셀룰로스가 존재하기 때문에 일률적으로는 결정되지 않지만, 예컨대 바람직하게는 0.05~4중량%의 범위, 바람직하게는 0.1~1중량%의 범위가 좋다. 이온 교환처리의 작업성으로부터 보면, 수용성 셀룰로스 수용액의 바람직한 점도는 5~1000, 보다 바람직하게는 10~300cP의 범위이다. 이온 교환처리후의 수용성 셀룰로스 수용액은 순수로 묽게 할 수도 있고, 반대로 농축이나 건조시킬 수도 있다.

이렇게 하여 수용성 셀룰로스의 농도를 연마장치에 적용하기 위한 최종적인 임의의 농도로 맞출 수 있다.

상기 수용성 셀룰로스 수용액과 이온 교환수지와와 촉매방법은 H형 이온 교환수지와 아형 이온 교환수지로 각각 별도로 촉매시켜도 좋고, 또는 H형 이온 교환수지와 아형 이온 교환수지의 혼합물에 동시에 촉매시켜도 좋다. 또한, 이러한 촉매는 회분식(回分式; batch system)에서도 유통식(流通式; circulation system)에서도 좋다. 바람직한 예로서 H형 이온 교환수지와 아형 이온 교환수지의 혼합물을 충전한 수지 등에 한쪽 방향으로부터 수용성 셀룰로스 수용액을 일정속도로 공급하는 방법을 들 수 있다.

더욱이, 상기의 이온 교환처리된 수용성 셀룰로스 수용액은 여과 등에 의해 미립자를 제거할 수 있다. 이 때 사용할 수 있는 여과필터의 구멍지름은, 바람직하게는 50 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 10 $\mu$ m 이하, 보다 더 바람직하게는 1 $\mu$ m 이하이다. 이와 같이, 필터로 여과된 수용성 셀룰로스를 본 발명의 연마제로 사용하면, 연마 후의 웨이퍼 상의 더스트량이 저하하기 때문에 바람직하다.

이렇게 하여 본 발명에 사용되는 수용성 셀룰로스는 그 알칼리 금속원소 함유량이 상기 정제처리에 의해, 규정치 즉 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 경우, 알칼리 금속 불순물의 함유량이 5ppm 이하이도록

정제될 수 있다.

본 발명에 따른 연마제는 바람직하게는 pH 조절제에 의해 그 pH가 조제되고 있다.

pH 조절제는 연마제의 pH를 알칼리측으로 하고, 연마작용을 촉진하기 위해 첨가된다. 또한, 실리카를 함유하는 연마제에 있어서는 실리카와 수용성 셀룰로스의 응집을 방지하기 때문에, 연마시의 pH를 8 이상으로 하기 위해 첨가된다.

구체적으로는, 연마시의 연마제의 pH를 8~11의 범위, 바람직하게는 9~10.5의 범위, 보다 바람직하게는 9.5~10.3의 범위로 할 수 있다. pH 8 미만에서는 연마속도가 불충분하거나, 수용성 셀룰로스와 실리카가 겔(gel)화 반응을 일으키는 경향이 있다. pH가 11을 넘으면, 웨이퍼 표면이 거칠어지는 경향이 있다.

pH 조절제는, 바람직하게는 20°C에서의 증기압이 133Pa 이하이다. pH 조절제로서는 수용성 아민이 바람직하게 이용된다. 20°C에서의 증기압이 133Pa 이하인 수용성 아민을 이용하면, 연마제의 보존성이나 연마의 안정성 등을 향상하는 효과가 있다. 증기압이 133Pa보다 높은 것은 연마제중에서 기산하기 쉽기 때문에, 수용성 셀룰로스의 순도로 함께 작용하여 연마제의 보존성이나 연마의 안정성을 향상시키는 작용이 저하하는 경향이 있다.

수용성 아민의 대표예를 예시하면, 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine), 테트라에틸렌 펜타민(tetraethylene pentamine), 펜타에틸렌 헥사민(pentaethylene hexamine), 트리에틸렌 디아민(triethylene diamine), 2-아미노에탄올(aminoethanol), 폴리에틸렌 이민(polyethylene imine), 아미노에틸 에탄올아민(aminoethyl ethanolamine) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 아민군중 2개 이상의 혼합물 또는 20중량% 이하의 비율로 상기 이외의 알칼리제에 알칼리 금속원소를 함유하지 않은 것, 예컨대 암모니아, 증기압이 비교적 높은 아민 등을 함유하고 있어도 좋다.

수용성 아민의 첨가량은 연마제의 성능을 유지할 수 있는 범위이면 특히 한정되지 않는다. 통상, 연마제의 연마시의 pH가 목적치, 구체적으로는 8~11의 값으로 되도록 0.1~20중량%의 범위로부터 적당하게 선택된다. 더욱이, 아무리 연마에 있어서는 연마속도의 빠르기는 그다지 중요시 되지 않기 때문에, 수용성 아민으로서의 염기성이 약한 쪽이 연마제로 이용한 경우의 보존성이나 연마작용의 안정성에 우수한 경향이 있다.

상기 예시한 수용성 아민중에서도 트리에탄올아민은 증기압이 상당히 낮고, 또 비교적 염기성이 약하기 때문에 연마제로 이용한 경우의 보존성이나 연마작용의 안정성이 우수하여 바람직하다. 수용성 아민으로서 트리에탄올아민을 이용한 경우, 트리에탄올아민의 배합량은 비교적 높은 쪽이 좋고, 그 연마제 전중량에 대해 바람직하게는 1~15중량%의 범위, 보다 바람직하게는 3~10중량%의 범위로 되도록 첨가할 수 있다.

실리카로서는 고순도의 것이 바람직하게 이용된다. 대표적인 실리카로서는 알콕시 실란(alkoxy silane)을 원료로 이용하고, 가수분해하여 제조되는 콜로이드(colloidal) 실리카를 들 수 있다. 콜로이드 실리카는 Si 이외의 전 금속 불순물량을 1ppm 이하로 하는 것이 비교적 용이하고, 실리카 입자의 평균1차입자지름, 예컨대 전자현미경으로 측정되는 평균입자지름은 바람직하게는 10~100nm의 범위, 보다 바람직하게는 30~60nm의 범위가 바람직하다. 또한, 평균2차입자지름, 예컨대 입도분포계(粒度分布計; granulometer)로 측정되는 평균입자지름은, 바람직하게는 20~200nm의 범위, 보다 바람직하게는 30~120nm의 범위이다. 실리카 입자의 입도분포는 어느정도의 폭을 갖고 있어도 좋지만, 입도분포(particle size distribution)는 좁은 쪽이 바람직하다. 또한, 바람직하게는 500nm 이상, 보다 바람직하게는 200nm 이상의 거칠은 입자를 함유하지 않는다.

본 발명에 이용되는 다른 실리카로서는 산소와 수소로 이루어진 화염(火炎; flame)중에서 4염화규소를 연소시켜 제조되는 폼드(fumed) 실리카를 들 수 있다. 폼드 실리카는 제조방법에 따라서는 고순도화가 가능하여 적당하게 사용된다. 일반적으로 시판되고 있는 폼드 실리카중, Si 이외의 금속의 함유량이 1ppm 이하의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 폼드 실리카는 현재 비표면적이 50~500m<sup>2</sup>/g 이상의 것이 제조 가능하지만, 실리콘 웨이퍼나 디바이스의 연마에 사용하기 위해 비표면적이 200m<sup>2</sup>/g 이상의 것이 바람직하다. 또한, 폼드 실리카를 본 발명의 연마제로 사용하는 경우에는 연마제중에 실리카가 미분산하고 있는 것이 바람직하다.

본 발명의 연마제에 있어서, 실리카의 함유량은 실리카의 효과를 충분히 발휘시키기 때문에, 연마제 전중량의 바람직하게는 0.1~50중량%, 보다 바람직하게는 5~20중량%이다.

본 발명에서는 연마제중의 알칼리 금속원소의 함유량을 사용하는 수용성 셀룰로스의 알칼리 금속원소의 함유량 및, 실리카의 순도를 관리함으로써 조정하고, 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 때의 알칼리 금속원소의 함유량이 50ppm 이하로 되도록 하고 있다.

또한, pH 조절제로서 수용성 아민을 이용한 경우에도 알칼리 금속원소의 함유량을 50ppm 이하로 함으로써, 연마제의 생산성 및 안정성을 양호하게 할 수 있다.

본 발명의 연마제에 있어서, 알칼리 금속원소 이외의 금속원소나 애미온 이외의 음이온에 대해서도 상기 알칼리 금속원소와 동일한 정도로 조제하는 것이 바람직하다. 셀룰로스중에는 Na 등의 알칼리 금속원소와 동시에 알칼리 금속원소 이외의 금속원소나 음이온 불순물이 함유되어 있다. 미온

크로마토그래피(chromatography)의 측정에 의해 미정제의 셀룰로스 용액중에는 음이온 불순물로서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 35.3ppm, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 7.9ppm이 검출되고 있다. 이와 같은 음이온 불순물은 알칼리 금속원소 등의 양이온 불순물과 마찬가지로, 연마제의 pH값에 영향을 미친다. 결국, 양이온 불순물이나 음이온 불순물이 다량으로 존재하면 연마제의 로트 사이에 pH값의 오차가 커져 연마속도의 오차로 이어진다는 문제가 있다.

일반적으로, 연마제중에 함유되어 있는 양이온 불순물로서는 상기한 알칼리 금속원소 이외에 Zn, Pb, Ni,

Co, Fe, Cr, Mg, Cu, Ag, Ti, Ca, Al 등의 금속원소의 이온이 있다. 또한, 음이온 불순물로서는  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  등이 있다.

본 발명에 있어서는 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 경우 알칼리 금속원소의 함유량을 50ppm 이하로 하지 않으면 안되지만, 연마제의 연마속도의 오차를 방지하기 위해서는 알칼리 금속원소와 그 이외의 금속원소를 함유한 양이온 불순물을 50ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 더욱이, 음이온 불순물의 함유량도 50ppm 이하로 하는 것이 바람직하다.

이와 같이, 양이온 불순물 및 음이온을 상기 값 이하로 조정함으로써 로트 사이에서의 pH값의 오차가 작아져 연마속도의 오차가 작은 연마제를 얻을 수 있다.

본 발명의 연마제의 용도는 특히 제한이 없고, 이러한 조성으로 사용되는 연마에 사용할 수 있다. 예컨대, 화학적 기계적 연마에 사용해도 좋다.

본 발명의 연마제는 연마시에는 상기 조성으로 사용되지만, 취급시의 용이성을 위해 이 조성을 용매에 대해 2~20배의 농도로 조정된 것을 상품으로 하는 것이 바람직하다.

상술한 바와 같이, 2~20배의 농도로 조정된 연마제를 희석하여 사용할 경우에는 순수를 사용하여 알칼리 금속원소의 혼입(混入)을 방지하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 연마제를 사용하여 기판 등을 연마하는 경우는, 통상 순수나 이온수 등의 분산매로 희석하여 사용한다. 반도체 웨이퍼를 연마하는 경우는, 2~10배로 희석하여 사용하고, 반도체기판 상의 성막(피연마막)을 연마할 경우는 20배 정도로 희석하여 사용한다. 따라서, 연마제는 2~20배 정도로 희석하여 사용된다. 이 경우, 웨이퍼 등을 연마하는 연마판 상의 반도체 웨이퍼에는 연마제의 노즐과 분산매의 노즐의 양쪽으로부터 연마제와 분산제를 각각 공급한다.

상기 연마제를 희석하여 기판을 연마할 때의 수용성 셀룰로스의 농도는 0.0025~0.8중량%가 좋고, 바람직하게는 0.005~0.2중량%, 보다 바람직하게는 0.005~0.1중량%가 적당하다. 또한, 연마제에 첨가되는 수용성 아민의 함유량은 0.005~4중량%가 좋다. 특히, 0.05~3중량%가 좋고, 바람직하게는 0.15~2중량%가 적당하다. 이 때의 실리카의 함유량은 0.005~10중량%가 좋고, 특히 0.25~4중량%가 적당하다.

또한, 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 실리카 입자를 주성분으로 하는 연마입자 0.1~50중량%와, 물로 이루어진 용매, 수용성 셀룰로스 0.05~4중량% 및, 20°C에서의 증기압이 133Pa 이하의 수용성 아민 0.1~20중량%를 함유하고, 상기 수용성 셀룰로스의 농도를 C중량%로 한 경우, 알칼리 금속 불순물의 함유량이 50ppm 이하인 것을 특징으로 하는 연마제가 제공된다.

본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 알칼리 금속을 특정한 값 이하까지 제거한 수용성 셀룰로스와, pH 조정제로서 선택된 특정한 아민을 병용함으로써 연마제의 보존성, 로트마디의 연마제의 오차 없음 및, 연마의 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에 있어서는, 실리카의 함유량은 바람직하게는 5~20중량%, 수용성 셀룰로스의 농도는 바람직하게는 0.1~1중량%, 보다 바람직하게는 0.1~0.5중량%, 연마제에 첨가되는 수용성 아민의 함유량은 1~15중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~10중량%이다.

이 연마제를 사용하여 CMP를 실시할 경우, 연마제를 순수 등의 분산제로 희석하여 사용하도록 해도 좋다. 연마제의 점도는 1~10센티포이즈(cp)가 적당하다.

본 발명의 연마제는 실리카 등의 연마입자와, 용매인 물, 친수성막을 형성하는 수용성 셀룰로스 및, 필요에 따라 첨가되는 수용성 아민 등의 pH 조정제로 구성되어 있다. 수용성 셀룰로스에 함유되는 Na불순물은 0.05~1ppm정도이다.

또한, 본 발명의 연마방법에서는 본 발명의 연마제와 이 연마제와는 조성이 다른 연마제를 병용하여 연마하는 것이 바람직하다. 이 경우, 기판을 연마하는 연마판 상의 반도체 웨이퍼에는 본 발명의 연마제의 노즐과 다른 연마제의 노즐의 양쪽으로부터 각각 연마제를 공급한다.

도 1은 본 발명의 연마제를 적용할 수 있는 연마장치를 개략적으로 나타낸 도면으로, 실리콘 반도체 등의 웨이퍼나 웨이퍼 상에 형성된 성막을 연마하기 위한 연마장치를 나타낸다. 이하에 그 기구를 설명한다.

도시한 바와 같이, 스테이지(stage; 21) 상에 베어링(22)을 매개로 연마판받침(receptacle; 23)이 배치되어 있다. 이 연마판받침(23) 상에는 연마판(24)이 취부되어 있다. 연마판(24) 상에는 웨이퍼를 연마하는 연마포(25)가 붙여져 있다. 연마판받침(23) 및 연마판(24)을 회전시키기 위해 이들 중심부분에 구동샤프트(driving shaft; 26)가 접속되어 있다. 이 구동샤프트(26)는 모터(27)에 의해 회전벨트(28)를 매개로 회전된다. 한편, 웨이퍼(20)는 연마포(25)와 대향하는 위치에 배치되고, 진공 또는 수장(水封; water sealing)에 의해 흡착판(31)에 취부된 흡착포(30) 및 템플레이트(template; 29)에 고정되어 있다. 흡착판(31)은 구동샤프트(32)에 접속되어 있다. 또한, 이 구동샤프트(32)는 모터(33)에 의해 기어(34, 35)를 매개로 회전된다. 구동샤프트(32)는 구동대(36)에 고정되어 있다. 구동대(36)는 실린더(37)에 취부되고, 이 실린더(37)에 의한 상하의 이동에 따라 구동대(36)도 상하이동한다. 흡착판(31)에 고정된 웨이퍼(20)와 연마포(25)의 사이에는 본 발명의 연마제가 공급된다. 이렇게 하여 웨이퍼(20)의 연마가 행해진다.

다음에, 도 2a 내지 도 2e를 참조하여 반도체기판 상의 피연마막을 도 1의 연마장치에 의해 연마하는 방법을 설명한다.

도 2a 내지 도 2e는 반도체장치의 각 제조공정을 나타낸 단면도이다. 이를 도면은 실리콘 반도체기판에 홈부를 형성하고, 이 홈부를 CVD산화막으로 매립, 연마장치에 의해 평탄화 하는 소자분리법과 그 공정을 나타내고 있다.

우선, 실리콘 반도체기판(1) 상에 산화막을 연마할 경우의 스톱퍼(stopper)막으로 되는 질화규소막(2)을

두께 약 70nm로 퇴적한다.

그 후, 홀부 형성용 마스크로 되는 CVD산화막을 질화규소막(2) 상에 퇴적한다.

마스크 및 스토퍼막을 패터닝 하기 위해 도시하지 않은 포토레지스트를 CVD산화막의 전면에 도포한다. 다음에, 이 포토레지스트를 패터닝 하고, 이를 마스크로 하여 CVD산화막과 그 아래의 스토퍼막인 질화규소막(2)을 RIE법 등에 의해 개구한다. 다음에, 개구된 CVD산화막과 질화규소막(2)을 마스크로 하여 더 RIE법으로 실리콘 반도체기판(1)에 도 2a에 나타난 바와 같이 홀부(5)를 형성한다. 홀부(5)를 형성한 후에 웨트처리에 의해 CVD산화막이나 RIE가공시의 반응생성물과 손상층을 제거한다.

그리고, 도 5b에 나타난 바와 같이 질화규소막(2) 상 및 홀부(5)에 CVD산화막(6) 또는 PSG막을 퇴적한다.

이 CVD산화막(6)을 피연마막으로서 도 1에 나타난 연마장치를 이용하여 연마 한다. 이 연마장치에는 본 발명에 따른 연마제를 적용한다. 연마제에 균일하게 분산하기 위해 질화규소 입자를 콜로이드 상태로 하여 분산한다. 연마제의 점도는 1~10cP가 적당하다. 왜냐하면, 점성이 낮으면 연마입자를 균일하게 분산시키는 것이 어렵고, 또한 점도가 높으면 기계적 연마성이 강해져 웨이퍼의 왜곡이나 막두께의 균일성이 CMP후의 균일성에 크게 영향을 미친다. 따라서, 균일성을 얻는 것이 어려워진다.

연마 온도는 20~70℃가 적당하고, 특히 고온처리에서는 화학적인 작용이 강해진다. 이 연마장치에 의한 연마는, 예컨대 100rpm정도로 회전하는 연마판(24) 상의 연마포(25)에 억눌러 행해진다. 그 때의 연마판(24)의 회전수는 20~200rpm이고, 억누르는 압력은 50~500g/cm<sup>2</sup>이다.

도 2c에 CVD산화막(6)을 이 연마장치로 평탄화 한 후의 상태를 나타낸다.

연마 후, 도 2d에 나타난 바와 같이 스토퍼막인 질화규소막(2)을 에칭제거한다. 이 후, 마무리의 연마를 행해 도 2d에 나타난 바와 같이 반도체기판 면과 CVD산화막(6)의 표면을 똑같은 면으로 마무리 한다. 이 연마에 의해, 실리콘 반도체기판(1) 및 매립된 CVD산화막(6)에 디섀이 없는 양호한 가공형상을 얻을 수 있다.

다음에, 도 3a 내지 도 3g를 이용하여 반도체기판에 형성한 홀부에 폴리실리콘을 매립하는 공정을 설명한다. 도 3a 내지 도 3g는 연마의 각 공정을 나타내는 단면도를 나타낸다.

실리콘 기판(1)의 주면의 깊이 10~50nm정도까지의 부분을 열산화 하여 버퍼(buffer)산화막(SiO<sub>2</sub>; 8)을 형성한다. 그 후 2회째의 폴리실리콘막을 연마할 때의 스토퍼막으로 이용되면서 소자영역을 보호하기 위한 마스크로서 이용되는 질화규소막(2)을 버퍼산화막(8) 상에 두께 70nm정도로 퇴적한다. 그 후, 홀부 형성용 마스크로 되는 CVD산화막(3)을 질화규소막(2) 상에 퇴적시킨다. 마스크 및 질화규소막을 패터닝 하기 위해, 포토레지스트를 CVD산화막(3) 전면에 도포하고 이를 패터닝 한다. 이 포토레지스트를 마스크로 하여 CVD산화막(3)과 스토퍼막으로 되는 질화규소막(2)을 RIE법 등에 의해 동시에 개구한다. 반도체기판(1)에 홀부(7)를 형성하고, 그 후 웨트처리에 의해 RIE가공시의 반응생성물과 손상층을 제거고, 그 후 홀부의 내표면을 열산화 하여 산화막(11)을 형성한다. 다음에, 도 3a에 나타난 바와 같이 감압CVD 등에 의해 폴리실리콘막(12)을 홀부의 내부 및 CVD산화막(3) 상에 퇴적시킨다.

다음에, 폴리실리콘막(12)을 피연마막으로서 도 1에 나타난 연마장치를 이용하여 1회째의 연마를 행한다. 이 1회째의 연마에 있어서의 스토퍼막에는 CVD산화막(3)이 이용된다. 연마에 의해, 도 3b에 나타난 바와 같이 폴리실리콘막(12)이 평탄화 된다.

1회째의 연마 후, 도 3b에 나타난 바와 같이 CVD산화막(3)을 HF를 함유하는 에칭액에 의해 에칭한다. 도시한 바와 같이, CVD산화막(3)을 제거한 결과 폴리실리콘막(12)은 반도체기판(1)으로부터 돌출한 상태로 되어 있다.

다음에, 이 돌출한 상태의 폴리실리콘막(12)을 피연마막으로서 도 1에 나타난 연마장치를 이용하여 2회째의 연마를 행한다. 이 연마장치에 이용하는 연마제는 상기 1회째의 연마와 동일하다. 2회째의 연마에 의해 도 3d에 나타난 바와 같이, 폴리실리콘막(12)이 질화규소막(2)에 대해 평탄화 된다. 이 평탄화에 의해 디섀이되지 않고 홀부가 폴리실리콘막(12)에 매립된다. 질화규소막(2)의 일부는 그대로 LOCOS용의 마스크로서 사용되기 때문에, 그 부분 상에는 도 3e에 나타난 바와 같이, 포토리소그래피 공정을 거쳐 포토레지스트(13)가 형성된다.

그리고, 질화규소막(2)의 포토레지스트(13)에 피복되어 있는 영역을 제거하는 영역을 RIE 등으로 제거후, 도 3f에 나타난 바와 같이 포토레지스트를 박리한다. 그리고, 열처리에 의해 반도체기판(1) 표면을 도 3g에 나타난 바와 같이 LOCOS산화막(14)에 피복한다. LOCOS 마스크는 주변부가 오버폴리싱 때문에 얇아져 버즈빅(bird's beak)이 가능하지만, 이 경우는 버즈빅은 증래보다 작게 형성되기 때문에 버즈빅의 형성에 의한 영역면적의 감소가 디바이스 특성에 크게 영향을 미치지 않는다.

본 발명에서는 새로운 구성의 연마제를 사용함으로써 도 3d에 나타난 바와 같은 양호한 평탄형상을 얻을 수 있고, 그 결과 도 3g에 나타난 바와 같은 LOCOS패턴 변환차가 없이 양호한 가공형상을 얻을 수 있다.

다음에, 도 4a 내지 도 4c를 참조하여 도 1의 연마장치를 이용하여 반도체기판 상의 매립 Cu배선을 형성하는 공정을 설명한다. 도 4a 내지 도 4c는 Cu배선을 형성하는 각 공정을 나타내는 단면도를 나타낸다.

반도체기판(1) 상에 SiO<sub>2</sub> 등으로 이루어진 CVD산화막(17) 및 플라스마 CVD로 형성된 SiO<sub>2</sub> 등의 산화막(15: 이하, 플라스마 산화막이라 칭함)을 이어서 형성한다. 다음에, 플라스마 산화막(15)을 패터닝 하여 반도체기판(1)의 소정 장소에 홀부(19)를 형성한다. 그 후, 도 4a에 나타난 바와 같이 홀부(19) 내 및 플라스마 산화막(15)의 전면에 Cu막(16)을 퇴적시킨다.

다음에, 도 1의 연마장치를 이용하여 플라스마 산화막(15)을 스토퍼막으로서 Cu막(16)을 연마한다. 플라스마 산화막(15)이 노출한 단계에서 Cu막(16)의 연마를 종료시킨다. 이 처리에 의해 홀부 내에만 Cu

막이 매립되고, 도 4b에 나타난 바와 같이 Cu막의 매립배선(16)이 형성된다.

이어서, 도 4c에 나타난 바와 같이 플라즈마 산화막(15) 및 Cu막(16) 상에 플라즈마 산화막( $\text{SiO}_2$ : 18)을 형성한다.

이 연마에 의해 반도체기판(1)의 표면이 다칠 없는 평탄화된 표면이 얻어진다. 또한, 2층째의 플라즈마 산화막( $\text{SiO}_2$ : 18)의 형성이 용이해진다. 이 CMP법에 의한 평탄화에 의해 2층째, 3층째의 전극배선(도시하지 않았음)의 형성도 용이해진다.

본 발명의 실시예에 있어서, 하지산화막이나 배선금속재료로서 플라즈마 CVD  $\text{SiO}_2$ 막이나 Cu막 등을 이용하지만 각각의 소정의 절연성능이나 금속배선으로서의 성능을 만족시키면, 플라즈마 CVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 막이나 Al, Au, W 그외 합금 등 다른 재료이어도 좋고, 이 하지산화막에 형성된 배선홀의 깊이나 피착한 배선용 금속재료의 막두께도 적당히 선택할 수 있다.

본 발명의 연마방법에 이용하는 연마제는 CMP처리시에 있어서 연마장치에 장착된 반도체기판을 연마하는 경우에 연마제를 반도체기판의 가공점에 공급함과 동시에 분산제(미온수)도 가공점에 공급한다.

다음에, 도 5 및 도 6을 참조하여 본 발명의 연마방법을 설명한다.

도 5는 도 1에 나타난 연마장치의 일부분인 연마판 및 흡착판과, 연마판 상에 연마제를 공급하는 수단을 포함하는 연마 가공부분을 설명하기 위한 개략적인 사시도를 나타내고, 도 6은 연마 가공부분을 설명하기 위한 개략적인 단면도를 나타낸다.

여기에서는 연마시에 미온수를 분산제로서 사용한다. 순수나 초순수는 반도체장치의 제조기술에서 그 유용성은 인정되어 있다. 순수는 미온, 미립자, 미생물 유기물 등의 불순물을 거의 제거한 저장물이 5~18M $\Omega$ cm 정도의 고순도의 물이다. 초순수는 초순수 제조장치에 의해 수종의 현탁물질(懸濁物質), 용해물질 및 고효율로 제거한 순수보다 더 순도가 높은 극히 고순도의 물이다. 전기전도도로 표시하면, 순수의 전도율( $\rho$ )은 10 $\mu\text{mScm}$ 보다 작고, 초순수의 전도율( $\rho$ )은 0.055 $\mu\text{mScm}$ 보다 작다. 이들 물을 전기분해함으로써 반도체장치의 제조에 사용되는 산화성이 강한 산성 미온수나 환원성이 강한 알칼리 미온수가 생성된다.

반도체 제조장치에 이용되는 연마장치에 있어서, 연마포의 가공점에 연마제를 주입하는 파이프와 함께 미온수를 주입하는 별도의 파이프를 설치할 수 있다. 즉, 연마제는 피연마막이 형성된 반도체기판의 가공점에서 희석하여 공급되도록 할 수 있다.

도 5의 연마장치는 연마판(24)을 구비하고 있다. 연마판(24)에는 도시하지 않은 연마판발침을 매개로 도시하지 않은 구동샤프트가 그 중심부분에 접속되어 있다. 그리고, 연마판(24) 상에는 반도체 웨이퍼 등의 기판을 연마하는 연마포(25)가 부착되어 있다. 연마포(25)는 발포폴리우레탄이나 폴리우레탄 부직포 등으로 구성되어 있다. 구동샤프트는 모터에 의해 회전되고, 연마판발침 및 연마판(24)을 회전시킨다. 반도체 웨이퍼는 연마포(25)와 대향하는 위치에 오도록 진공 등에 의해 도시하지 않은 흡착포가 설치된 흡착판(31)에 의해 흡착되어 있다. 흡착판(31)은 구동샤프트(32)에 접속되고, 이 구동샤프트(32)의 이동에 의해 흡착판(31)에 유지되어 있는 반도체 웨이퍼가 연마포(25)에 눌러지거나 떨어지거나 한다.

반도체 웨이퍼를 연마할 경우는, 본 발명에 따른 연마제를 도 6에 나타난 바와 같이 연마제 탱크(40)로부터 연마제 공급파이프(38)를 매개로 연마포(25)에 공급함과 동시에, 전해조(41)에서 생성된 미온수를 미온수 공급파이프(39)로부터 공급하면서 행한다. 그 때문에, 연마제 공급파이프(38)와 미온수 공급파이프(39)는 그들 선단의 노즐이 연마포(25)의 상부에 반도체 웨이퍼를 유지하는 흡착판(31)의 근방에 배치된다.

그리고, 연마포(25) 상에 재치(載置)된 반도체 웨이퍼 상의 가공부분에 이들 공급파이프(38, 39)로부터 공급된 연마제와 미온수가 공급되어 혼합되도록 되어 있다. 공급파이프(38, 39)는 연마포(25) 상의 임의의 위치로 이동가능하게 되어 있다. 전해조(41)에서 생성된 불필요한 미온수는 배수파이프(42)에 의해 외부로 배출된다.

미온수에는 알칼리 미온수와 산성 미온수가 있고, 전해조 내에 고체 전해질을 배치하고, 전해질 결국 금속 불순물을 함유하지 않은 순수 또는 초순수를 저전압으로 전기분해를 행함으로써 임의의 pH의 미온수가 생성된다. 알칼리 미온수의 경우는, 연마중에 연마속도가 변동한 경우, 속도를 빠르게 하는데는 pH를 보다 알칼리성측으로, 느리게 하는데는 중성측으로 제어하는 것으로 안정한 연마가 가능해진다. 또한, 산성 미온수의 경우도 연마중에 연마속도가 변동한 경우, 속도를 빠르게 하는데는 pH를 보다 산성측으로, 느리게 하는데는 중성측으로 제어하는 것으로 안정한 연마가 가능해진다.

다음에, 도 7 내지 도 10을 참조하여 연마제에 함유되는 실리카 입자에 대해 설명한다.

도 7은 CMP를 행한 반도체 기판의 단면도의 상태를 나타낸 개략 단면도, 도 8 내지 도 10은 연마제의 연마입자의 함유량을 변화시킨 경우의 연마 특성의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실리카 농도와, 연마속도(nm/min) 및 피연마막의 균일성(1 $\sigma$ %)과의 관계를 나타낸 그래프를 나타낸다. 도면중, 101은 연마속도를 나타낸 그래프, 102는 피연마막의 균일성을 나타낸 그래프를 나타낸다. 또한, 도 9는 실리카 농도와, 다형량(깊이 nm)과의 관계를 나타낸 그래프, 도 10은 실리카 농도와, 두께(thinning)량(깊이 nm)과의 관계를 나타낸 그래프를 각각 나타내고 있다.

도 7은 반도체기판에 홈부(트렌치)를 형성하고, 이 홈부에 폴리실리콘을 매립하는 공정을 나타내고 있다. 우선, 실리콘 반도체기판(1)에 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )막(2)을 퇴적시키고 나서 소정 위치에 소정의 크기로 질화규소막(2)에 개구를 형성한다. 이 개구를 마스크로 하여 반도체기판(1)에 홈부(5)를 형성한다. 다음에, 질화규소막(2)과 홈부(5)의 내부에 폴리실리콘막(12)을 퇴적시킨다. 이 폴리실리콘막(12)을 CMP에 의해 연마한다. 질화규소막(2)은 이 CMP의 스톱퍼로서 이용되고, 반도체기판(1)에는 연마에 의해 질화



규소막(2)이 노출하고, 홀부(5)에는 폴리실리콘막(12)이 매립된다.

이 CMP를 잘 행할 수 없으면, 폴리실리콘막(12) 및 질화규소막(2)이 오버폴리싱 되어 폴리실리콘막(12) 표면 및 홀부(5)의 주변의 질화규소막(2) 표면은 본래의 표면보다 깊이 제거되어 버린다. 즉, 제거된 부분에는 디싱형상의 패임(?)이 형성된다. 질화규소막이 가장 크게 제거되는 랑을 두께량(t)이라 말하고, 폴리실리콘막이 가장 크게 제거되는 랑을 디싱량(d)이라 말한다. 이들이 랑(量)되는 위치는 질화규소막(2)의 홀부(5)의 플레부분(t) 및 폴리실리콘막(12)의 홀부(5)의 거의 중심에 있다. 도 8 내지 도 10에 기재되어 있는 바와 같이, 연마속도는 실리콘 농도(중량%)가 짙을수록 상승하고, 거의 7.5중량%에서 피크에 이른다. 균일성은 5중량%정도까지는 똑같지만 차제에 작아지고(균일성이 좋아진다), 7.5중량%에서 피크로 된다. 그러나, 디싱량 및 두께량은 실리콘 농도가 짙어지면 증대하여 패임을 크게 해버려 정밀한 연마가 불가능해진다. 이와 같은 상반하는 특성을 감안하면 본 발명의 연마제에 함유되는 실리콘 농도는 7.5중량% 이하가 적당하고, 보다 바람직하게는 5중량% 이하, 특히 5중량%가 적당하다.

본 발명의 연마방법에서는 본 발명의 연마제와 이 연마제와는 조성이 다른 연마제를 병용하여 연마할 수도 있다. 이 경우에는 가판을 연마하는 연마판 상의 반도체 웨이퍼에는 본 발명의 연마제의 노즐과 다른 연마제의 노즐의 양쪽으로부터 각각 연마제를 공급한다. 예컨대, 제1연마제 노즐로부터는 연마입자로서 실리콘 입자, 용매로서 물을 이용하여 피페라진(piperazine)을 가한 슬러리를 반도체기판에 공급하고, 제2연마제 노즐로부터는 본 발명의 슬러리를 공급한다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예1

시판의 히드록시에칠 셀룰로스를 이용하여 0.56중량%의 수용액 100리터를 조제했다. 이를 이하 액 I라 칭한다. 액(I)의 점도는 21cP, pH는 6.5이었다. 더욱이, 점도는 8형 점도계, pH는 pH미터를 이용하여 각각 25°C에서 측정했다.

다음에, H형의 이온 교환수지와 A형의 이온 교환수지의 혼합물(오르가노(Organo) 제조, 앰버라이트(Amberlight); MB-2)을 10리터의 통에 채우고, 그 통의 하부로부터 액(I) 50리터를 1리터/분의 속도로 흐르게 했다. 최초에 나온 약 10리터를 버리고, 다음에 나온 30리터를 취했다. 얻어진 용액을 이하 액 II라 칭한다. 액(II)의 pH는 4.4, 100°C에서 건조시켜 고형분 농도를 측정한 바 0.56중량%이었다.

이어서, 상기 액(II) 20kg에 대해 트리메타놀아민, 순도 99% 이상, 20°C에서의 증기압은 1.3Pa 이하를 2.4kg 더해 균일하게 혼합했다. 이하, 이를 액 III라 칭한다. 더욱이, 이 아민의 순도분석을 행한 바, 금속원소 및 K 이외의 음이온은 모두 0.1ppm 이하였다. 금속원소에 대해서는 원자흡광법(Na와 K) 및 ICP법(Na와 K 이외의 금속원소)으로, 음이온에 대해서는 이온 크로마토그래피법에 의해 분석했다.

상기 액(III)에, 더욱이 연마입자로서 알루미나 실란을 원료로 이용하여 가수분해하여 제조한 고순도의 콜로이드 실리카를 4.8kg과, 순수 20.8kg를 더해 충분히 뒤섞었다. 이하, 이를 액 IV라 칭한다. 이 콜로이드 실리카의 입자지름은 전자현미경으로 관찰한 바, 99% 이상의 입자가 35-65nm의 범위에 들어 있다. 더욱이, 이 콜로이드 실리카의 순도분석을 행한 바, 금속원소는 실리카 환산으로 모두 0.1ppm 이하였다.

더욱이, 상기 액(IV)을 6μm의 필터를 통해 여과하여 마무리 연마제를 제조했다. 이 연마제의 물성은 어느 것도 25°C에서 pH 10.12, 점도 21cP, 비중 1.067이었다. 또한, 상기 연마제에 대해 불순물의 분석을 행한 바, 하기 표1에 나타낸 바와 같은 결과가 얻어졌다.

하기 표1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 이온 교환한 것은 알칼리 금속원소 및 그 외의 금속원소, 더욱이 대표적인 음이온에 대해서도 0.1ppm 이하의 고순도화를 달성할 수 있는 것을 알았다.

이상의 결과가 나타내는 바와 같이, H형 이온 교환수지 및 A형 이온 교환수지를 이용하여 정제된 수용성 셀룰로스 및 염색된 고순도의 수용성 아민 및 실리카를 이용함으로써, 수용성 셀룰로스 농도 0.23중량%보다 상기 식에 의해 산출되는 알칼리 금속원소의 함유량의 상한인 1.2ppm 이하의 마무리 연마제를 제조할 수 있었다.

다음에, 상기와 같이 제조한 연마제의 특성을 조사했다.

상기 연마제를 이용하여 실리콘 웨이퍼의 연마 시험을 행했다. 연마장치에는 시판의 연마기를 이용하고, 패드(pad)에는 부직포 타입의 것을 이용했다. 상기 연마제를 순수 5배로 희석한 용액을 공급속도 200ml/분으로 연마패드 상에 공급하면서 하중 200g/cm<sup>2</sup>, 정반(定盤; disc)의 회전수 25rpm의 조건으로 6인치의 실리콘 웨이퍼를 연마했다.

상기 연마제의 보존성을 조사하기 위해, 상기 연마제를 순수 5배로 희석한 것을 약 50리터 조제하고, 그 1일, 3일, 7일, 14일 및, 20일 방치후의 각 연마제를 이용하여 상술한 조건으로 연마를 행해, 각 연마제에 대해서 연마속도를 조사했다. 더욱이, 사용시 이외에는 용기에 들어있는채로 방치해 두었다. 얻어진 결과를 하기 표2에 나타냈다. 더욱이, 연마제는 상기의 순수 5배로 희석한 것을 약 50리터 조제해 두고, 더욱이 사용시 이외에는 용기에 들어있는채로 방치해 둔 것을 사용했다.

또한, 연마 후의 웨이퍼를 세정한 후, 웨이퍼 표면의 순도분석을 행했다. 얻어진 결과를 하기 표3에 나타냈다.

더욱이, 로트마다의 연마제의 오차를 조사하기 위해 5개의 로트의 다른 히드록시에칠 셀룰로스를 이용한 것 이외에는 상기 실시예1과 마찬가지로 하여 히드록시에칠 셀룰로스를 정제하여 5종류의 연마제를 조제했다.

얻어진 연마제에 대해서 pH값 및 연마속도를 측정했다. 그 결과를 하기 표4에 나타냈다. 표4로부터 알 수 있는 바와 같이, 연마제의 pH값은 10.1-10.2의 범위에서 오차는 극히 작았다. 또한, 다른 물성치도 거의 일정했다. 연마속도에 관해서도 셀룰로스의 로트의 차이는 거의 없는 것을 알 수 있었다.

## 실시예2

트리에탄올아민을 사용하는 대신에, 20°C에서의 증기압이 483~837kPa의 암모니아수를 이용하여 실시예1과 마찬가지로 연마제를 제조하고, 실시예1과 마찬가지로 하여 시험했다.

실시예1과 마찬가지로 하여 연마속도의 재현성을 측정했다. 얻어진 결과를 표2에 나타냈다. 더욱이, 얻어진 연마제의 물성은 어느것도 25°C에서 pH 10.2, 점도 11.5cP, 비중 1.0590이었다.

하기 표2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 증기압이 높은 암모니아를 이용한 경우에는 연마제를 조제하고 나서 장기간 보존해 두면, 연마속도가 실시예1에 비해 다소 저하하는 것을 알 수 있었다.

이상, 실시예1 및 2와 비교예로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 연마제는 수용성 셀룰로스를 고순도화 함으로써 연마제의 순도 및 연마 후의 웨이퍼의 순도를 대폭 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다. 웨이퍼용의 마무리 연마제 뿐만 아니라 디바이스용의 연마제로서도 유용한 것은 명백하다.

또한, 실시예1에 나타난 바와 같이, 바람직하게는 20°C에서의 증기압이 133Pa 이하의 수용성 아민을 이용 함으로써, 현상제의 보존성이 보다 양호하고, 안정한 연마를 행할 수 있는 상당히 우수한 연마제가 얻어 진다.

## 비교예1

B액을 사용하는 대신에, 이온 교환처리를 행하기 전의 액(1)을 이용한 것 이외에는 실시예1과 마찬가지로 하여 연마제를 제조했다.

얻어진 연마제에 대해서 실시예1과 마찬가지로 하여 연마제의 순도분석을 행했다. 그 결과를 하기 표1에 정리했다.

또한, 연마 후의 웨이퍼의 순도를 실시예1과 동일하게 하여 측정했다. 그 결과를 하기 표3에 나타냈다. 더욱이, 이 연마제의 물성은 어느것도 25°C에서 pH 9.95, 점도 23cP, 비중 1.0650이었다.

실시예1의 연마제에 있어서, 수용성 셀룰로스 농도(0.23중량%)보다 상기 식에 의해 산출되는 알칼리 금속 원소의 함유량의 상한은 1.2ppm이고, 이에 대해 본 비교예1의 연마제중의 알칼리 금속원소의 함유량은 3.5ppm이었다.

또한, 이온 교환처리를 행하기 전의 액(1)을 이용하는 것 이외에는 실시예1과 동일하게 하고, 5개의 로트의 다른 히드록시메틸 셀룰로스를 사용하여 5종류의 연마제를 조제했다.

얻어진 연마제를 이용하여 연마속도 및 pH값을 측정하여 그 결과를 하기 표4에 나타냈다. 하기 표4의 결과로부터 알칼리 금속원소 및 음이온 불순물의 함유량은 상기 식에서 산출되는 상한을 크게 초과하고 있는 것을 알 수 있었다.

또한, 연마제의 pH값은 9.7~10.4의 범위에서 오차가 크고, 생산성이 빈곤하다는 것을 알 수 있었다.

연마제 속도에 관해서도 오차가 컸었다. 즉, 사용하는 셀룰로스는 로트마다 양이온 및 음이온 등의 불순물 농도가 다르기 때문에, 셀룰로스를 정제하지 않았던 경우에는 연마제의 pH값이 오차가 생기고, 그에 따라 연마성능(연마속도)에 차이가 생기는 것을 알 수 있었다.

이 하 여 백

표1

	실시예1(ppm)	비교예1(ppm)
Na	< 0.1	3.5
K	< 0.1	< 0.1
그외의 금속	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub>	< 0.1	35.3
PO <sub>4</sub>	< 0.1	7.9
그외의 음이온	< 0.1	0.3

표2

	실시예1(nm/분)	실시예2(nm/분)
초기	185.5	175.4
1일후	185.7	171.9
3일후	185.3	166.3
7일후	184.4	160.6
14일후	184.8	151.8
20일후	184.1	92.9

표3

	초기치 ( $10^{10}$ atms/cm <sup>2</sup> )	실시예1 ( $10^{10}$ atms/cm <sup>2</sup> )	비교예 ( $10^{10}$ atms/cm <sup>2</sup> )
Na	2.0	< 2.0	13
K	< 0.2	0.25	0.33
Fe	< 0.3	< 0.3	< 0.3

표4

로트	연마제 pH		연마속도 (nm/분)	
	실시예1	비교예	실시예1	비교예
1	10.12	9.95	185.5	172.8
2	10.13	10.39	184.4	188.5
3	10.16	10.01	185.5	177.5
4	10.12	10.20	185.3	183.0
5	10.14	9.73	186.7	170.2

#### 산업상이용가능성

본 발명은 로트마다의 안정성이나 보존성에 우수하고, 기판이나 피연마막에 손상을 주지않고, 로트마다 오차를 일으키지 않으면서 양호한 마무리 연마를 행하며, CMP법을 이용하여 디램 등을 일으키지 않으면서 반도체기판의 피연마막을 평탄화 할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

청구항 1. 실리카 입자를 주성분으로 하는 연마입자와, 물로 이루어진 용매 및, 수용성 셀룰로스를 함유하고, 상기 수용성 셀룰로스의 농도를 0중량%로 한 경우, 알칼리 금속 불순물의 함유량이 50ppm 이하인 것을 특징으로 하는 연마제.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 수용성 셀룰로스의 농도(C)가 0.05~4중량%인 것을 특징으로 하는 연마제.

청구항 3. 제1항에 있어서, 상기 실리카 입자의 함유량은 0.1~50중량% 이하인 것을 특징으로 하는 연마제.

청구항 4. 제1항에 있어서, pH 조정제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 연마제.

청구항 5. 제4항에 있어서, 상기 pH 조정제는 20°C에서의 증기압이 133Pa 이하인 것을 특징으로 하는 연마제.

청구항 6. 제4항에 있어서, 상기 pH 조정제는 수용성 아민으로 이루어진 것을 특징으로 하는 연마제.

청구항 7. 제6항에 있어서, 상기 pH가 8~11인 것을 특징으로 하는 연마제.

청구항 8. 임곳으로부터 슬라이스 되고, 복수회 연마된 반도체 웨이퍼의 연마 면에 청구항1 기재의 연마제를 적용하여 마무리의 연마를 행하는 공정을 포함한 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 연마방법.

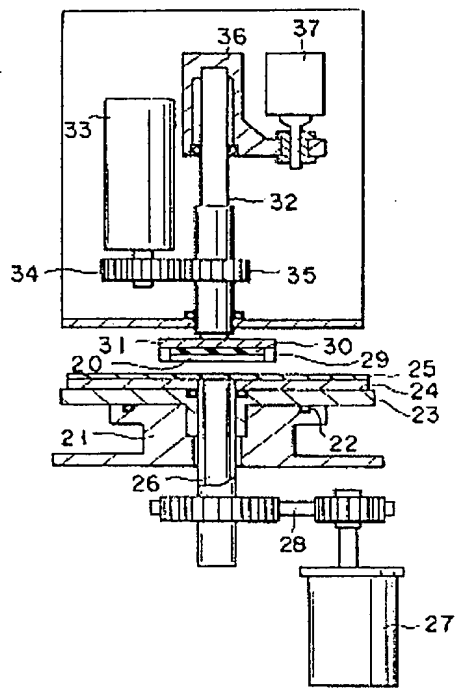
청구항 9. 반도체기판 상에 형성된 피연마막에 청구항1 기재의 연마제를 공급하면서 화학적 기계적 연마를 행하는 공정을 포함한 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 연마방법

청구항 10. 제9항에 있어서, 상기 피연마막에 상기 연마제와 함께 분산매를 공급하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 연마방법.

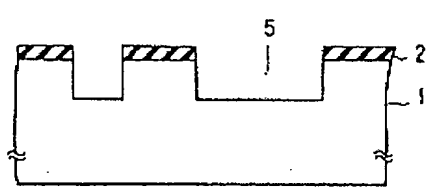
청구항 11. 제10항에 있어서, 상기 분산제는 미온수 또는 순수인 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 연마방법.

도면

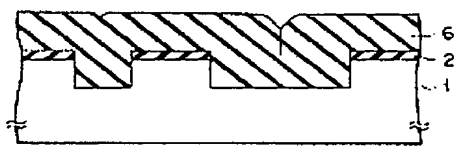
도면1



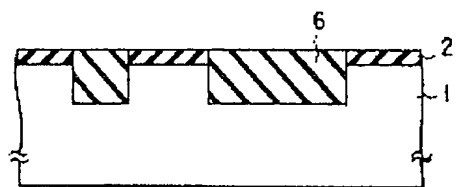
도 1a



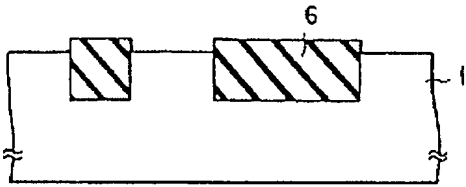
도 1b



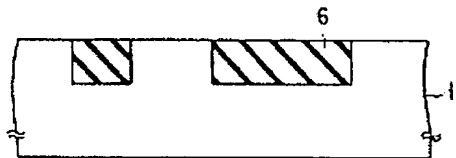
도 1c



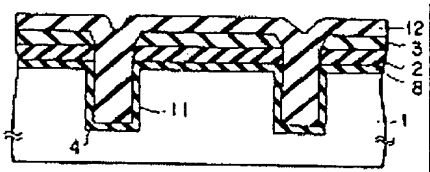
도 1d



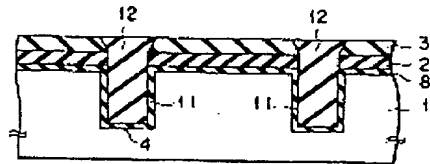
도면1a



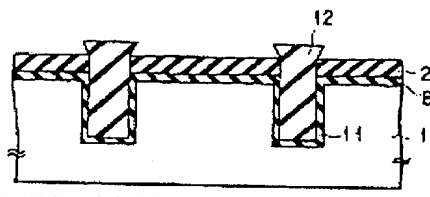
도면2a



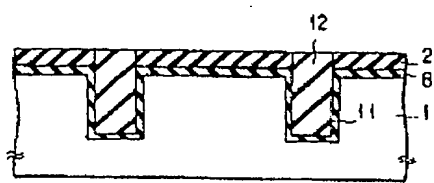
도면3a



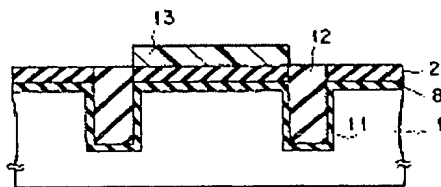
도면4a



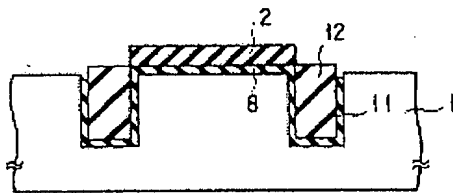
도면3d



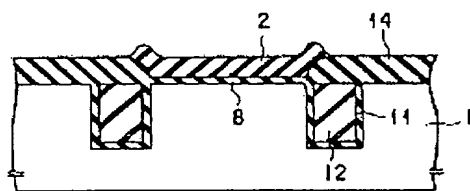
도면3b



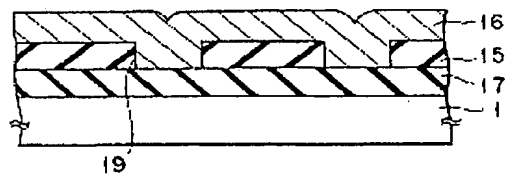
도면3f



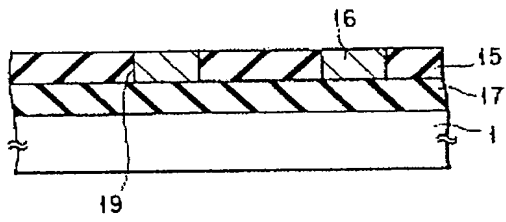
도면3g



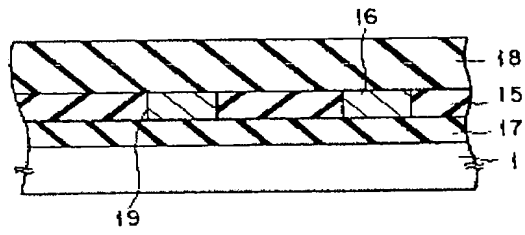
도면3h



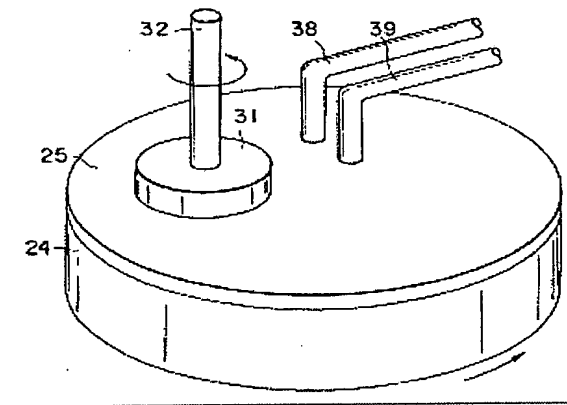
도 14a



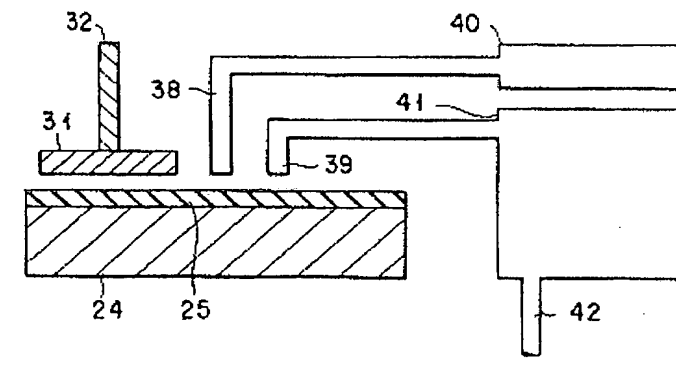
도 14b



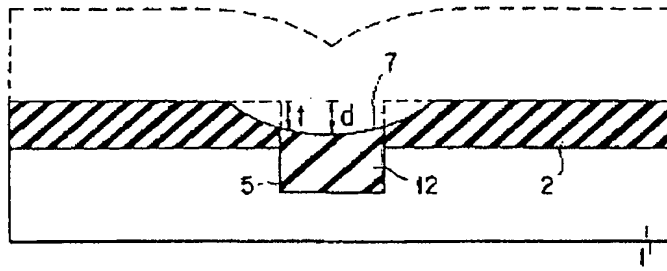
도 15



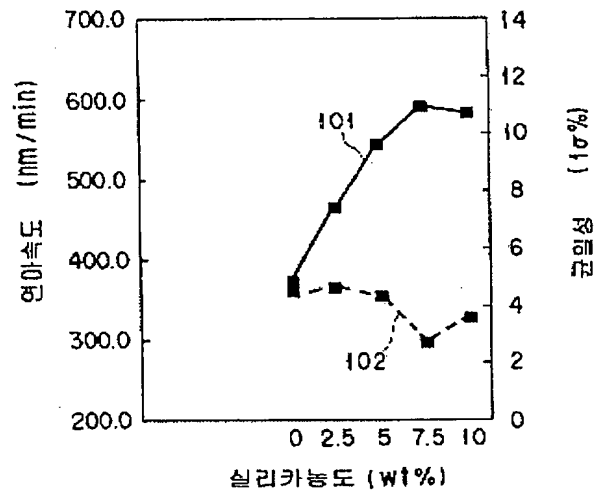
도 16



도 187



도 188



도 189

